

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-265806

(43)Date of publication of application : 24.09.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-056580

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.03.2003

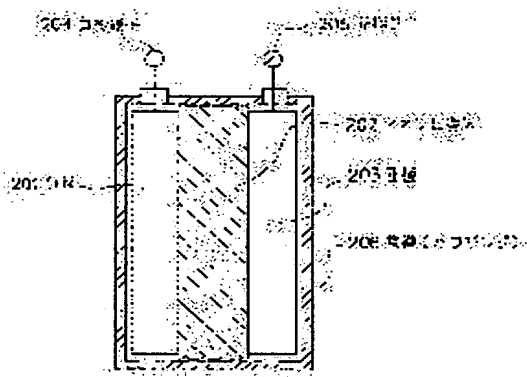
(72)Inventor : INOUE KATSUHIKO
KAWAKAMI SOICHIRO

(54) LITHIUM METAL COMPOSITE OXIDE PARTICLE, MANUFACTURING METHOD THEREOF, ELECTRODE STRUCTURE CONTAINING THE COMPOSITE OXIDE, MANUFACTURING METHOD OF THE ELECTRODE STRUCTURE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY HAVING THE ELECTRODE STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with a high capacity and superior in a high rate discharge characteristic and a charge and discharge cycle characteristic.

SOLUTION: In the lithium secondary battery having at least a negative electrode (201), a positive electrode (203), and an ion conductor (202), the positive electrode (203) is constituted of lithium metal composite oxide particles, and the lithium metal composite oxide particles contain a plurality of secondary particles of a slender shape assembled and formed so that a plurality of primary particles in which the average particle diameter is $0.1-1\ \mu\text{m}$ form voids between particles, and the secondary particles have a rod shape or a plate shape in which the average length in the longitudinal direction is $5-15\ \mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-265806

(P2004-265806A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04	A
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2003-56580 (P2003-56580)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成15年3月4日 (2003.3.4)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100090538
			弁理士 西山 恵三
		(74) 代理人	100096965
			弁理士 内尾 裕一
		(72) 発明者	井上 勝彦
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
			キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	川上 総一郎
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
			キヤノン株式会社内

最終頁に続く

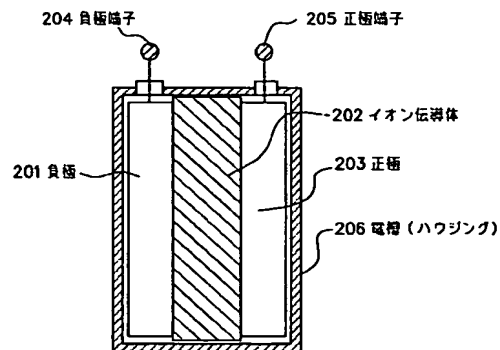
(54) 【発明の名称】 リチウム金属複合酸化物粒子、前記リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法、前記リチウム金属複合酸化物粒子を含有す電極構造体、前記電極構造体の製造方法、及び前記電極構造体を有する

(57) 【要約】

【課題】 高容量にして、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも負極(201)、正極(203)及びイオン伝導体(202)を有するリチウム二次電池において、前記正極(203)がリチウム金属複合酸化物粒子から構成され、該リチウム金属複合酸化物粒子は、平均粒径が0.1~1 μ mである複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが5~15 μ mの棒状または板状のものであることを特徴とする。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的にリチウムイオンをインターカレート及びデインターカレートするリチウム金属複合酸化物粒子であって、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の棒状または板状のものであることを特徴とするリチウム金属複合酸化物粒子。

【請求項 2】

一般式 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.2$) で表される元素組成を有することを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

10

【請求項 3】

一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$) で表される元素組成を有し、前記 M は、Ni, Mn, Ti, Fe, Al, Si, Y, Zr, Nb, 及び Mo からなる群から選ばれる一種の元素であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

【請求項 4】

一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $\text{M}_y = \text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\cdots$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $y = a + b + c + \cdots$) で表される元素組成を有し、前記 M^1 、 M^2 、 M^3 、 \cdots は、Ni, Mn, Ti, Fe, Al, Si, Y, Zr, Nb, 及び Mo からなる群から選ばれる二種以上の元素であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

20

【請求項 5】

前記複数の一次粒子が集合して形成された前記二次粒子は、棒状の形状を有し、前記棒状の形状の短い方向の長さがその長手方向の長さに対して $1/3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

【請求項 6】

前記複数の一次粒子が集合して形成された前記二次粒子は、板状の形状を有し、前記板状の形状が平均厚さが $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

30

【請求項 7】

前記複数の一次粒子は、 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

【請求項 8】

前記複数の一次粒子が集合して形成された前記二次粒子は、棒状または板状の形状を有し、前記一次粒子間の前記空隙は、そのサイズが $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

【請求項 9】

$1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子。

40

【請求項 10】

請求項 1 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法であって、該製造方法は、

(1) コバルト塩を含有する水溶液と界面活性剤と尿素または尿素の置換体とを混合して混合液を調製する工程、

(2) 前記混合液を加熱するかまたは該混合液にアルカリ成分を加えることにより該混合液の pH 値を上昇させてコバルト含有化合物を析出させる工程、

(3) 前記析出したコバルト含有化合物または該析出したコバルト含有化合物を熱処理して得られるコバルト含有酸化物にリチウム含有材料を混合して混合体を調製する工程、及び

(4) 前記混合体を空气中または酸素中で焼成する工程、を少なくとも含むことを特徴とする。

50

【請求項 1 1】

前記工程（１）で使用する前記コバルト塩が、硝酸コバルト、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、塩化コバルト、及び硫酸コバルトからなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 2】

前記工程（１）において使用する前記コバルト塩を含有する水溶液は、Ni, Mn, Fe, 及び Al から選ばれる少なくとも一種の金属元素の塩を更に含有することを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 3】

前記工程（１）において使用する界面活性剤は、非イオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。 10

【請求項 1 4】

前記工程（１）において使用する前記尿素の置換体は、エチル尿素またはチオ尿素であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 5】

前記工程（２）において、前記混合液を加熱する際の加熱温度を 7 0 ～ 1 3 0 ℃ の範囲にすることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 6】

前記工程（２）において、前記混合液の pH 値を、 $pH \leq 9$ にすることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。 20

【請求項 1 7】

前記工程（２）と前記工程（３）の間に、前記析出したコバルト含有化合物を、水、熱湯またはアルコールからなる溶媒で洗浄し、乾燥する工程を更に有することを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 8】

前記工程（３）において、前記析出したコバルト含有化合物を熱処理して得られるコバルト含有酸化物を使用する際、前記析出したコバルト含有化合物の熱処理を 2 5 0 ℃ 乃至 1 2 0 0 ℃ の範囲の温度で空気中または酸素中に行うことを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 1 9】

前記工程（３）で使用する前記リチウム含有材料は、硝酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、ギ酸リチウム、クエン酸リチウム、酒石酸リチウム、コハク酸リチウム及びリチウムアルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。 30

【請求項 2 0】

前記工程（３）において、前記リチウム含有材料を、水またはアルコールを溶媒または分散媒として使用して、前記析出したコバルト含有化合物またはコバルト含有酸化物と混合することを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2 1】

前記工程（３）において使用する前記リチウム含有材料は、硝酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、ギ酸リチウム、またはリチウムアルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも一種のリチウム化合物と、Ni, Mn, Ti, Fe, Al, Si, Y, Zr, Nb, 及び Mo からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の塩または酸化物を含有する混合物であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。 40

【請求項 2 2】

前記工程（３）と前記工程（４）の間に、前記コバルト含有酸化物と前記リチウム含有材料とを混合してなる前記混合体を 5 0 0 ℃ 以下温度で加熱乾燥する工程を更に有することを特徴とする請求項 1 0 に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2 3】

前記工程（３）において、前記コバルト含有酸化物と前記リチウム含有材料との混合比率を、 $0 < (\text{リチウム原子数}) / (\text{リチウム以外の金属の総原子数}) \leq 1.2$ にすることを特徴とする請求項１０に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項２４】

前記工程（４）において、前記混合体の焼成を、 700°C 乃至 1000°C の範囲の温度で行うことを特徴とする請求項１０に記載のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項２５】

リチウムイオンのインターカレート反応及びデインターカレート反応を利用するリチウム二次電池用の電極構造体であって、請求項１乃至９のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子を主構成材として含有することを特徴とする電極構造体。

10

【請求項２６】

リチウムイオンのインターカレート反応及びデインターカレート反応を利用するリチウム二次電池用の電極構造体の製造方法であって、該製造方法は、請求項１０乃至２４のいずれかに記載のリチウム金属複合酸化物粒子を製造する工程及び該リチウム金属複合酸化物粒子を使用して前記電極構造体を製造する工程を含むことを特徴とする。

【請求項２７】

負極、正極、電解質、及び電池ケースを有し、リチウムイオンのインターカレート反応及びデインターカレート反応を充放電に利用するリチウム二次電池であって、前記正極が請求項２５に記載の電極構造体からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウム金属複合酸化物粒子、該リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法、前記リチウム金属複合酸化物粒子を含有す電極構造体、前記電極構造体の製造方法、及び前記電極構造体を有するリチウム二次電池に関する。より詳細には、本発明は、リチウム二次電池の電極材料として使用できる、優れた特性を有するリチウム金属複合酸化物粒子、該リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法、前記リチウム金属複合酸化物粒子を含有する電極構造体、該電極構造体の製造方法、及び前記リチウム金属複合酸化物粒子で構成された電極構造体からなる正極を有するリチウム二次電池に関する。該リチウム二次電池は、高容量であって、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れたものである。

30

【０００２】

【従来技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガスの量が増加しつつあり、温室効果による地球の温暖化が懸念されている。一方、化石燃料を燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換する火力発電所では、多量の CO_2 ガスが排出される。こうした状況下で新たに火力発電所を建設することが難しくなっている。こうしたことから、増大する電力需要に対応するため、電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。これとは別に、化石燃料で走る自動車は、 CO_2 ガスの他、 NO_x や SO_x などを排出するので、大気汚染物質の他の発生源として問題視されている。大気汚染物質の発生源を少なくする観点から、二次電池に蓄えられた電気でモーターを駆動させて走る電気自動車は、大気汚染物質を排出しないので、注目され、早期実用化に向けて研究開発が盛んに行われている。こうした電気自動車に用いる二次電池については、高エネルギー密度で、且つ長寿命、低コストであることが要求される。

40

これとは別に、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源に使用する二次電池については、小型にして軽量で且つより高性能な二次電池の早期提供が切望されている。

【０００３】

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、リチウム－グラファイト層間化合物を二次電池の負極に応用する例が JOURNAL OF THE ELECTRO

50

CHEMICAL SOCIETY 117, 222 (1970) に報告されて以来、例えば、カーボン（グラファイトも含む）を負極活物質に用い、リチウムコバルト酸化物粒子を正極活物質に用い、カーボンの層間に充電反応でリチウムを挿入して蓄えるロッキングチェア型二次電池、所謂“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されているものもある。

【0004】

ところで、そうした“リチウムイオン電池”を含めたリチウム二次電池用の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 LiCoO_2 が主に用いられている。そして、前記リチウムコバルト酸化物以外の正極活物質材料として、リチウムニッケル酸化物やリチウムマンガン酸化物などの使用が検討されている。また、これらの酸化物に異種金属元素を置換したものが提案され、一部使用されている。正極活物質の選択にあたっては、コスト面や性能面での長所短所を考慮し、目的に応じた選択が行われる。正極活物質が本来もつ潜在的な性能については、該活物質の構成元素や結晶構造が重要であるが、導電補助剤や結着剤と混合して作製される所謂複合電極を使用するリチウム二次電池においては、使用する活物質の粒子形状もまた重要な要素となる。例えば 粒子サイズは小さいほど比表面積は大きくなる傾向にあり、活物質粒子は比表面積が大きいほど非水電解液との接触面積が大きくなるため、充放電において均一な電気化学反応を行なえる利点がある。しかし、活物質粒子サイズが小さすぎると使用する結着剤量を増やさないと結着力が弱くなって活物質が電極から剥がれやすくなり、該結着剤量を増やすと活物質粒子が前記結着剤で過剰に覆われてしまうため導電性が悪くなり、その場合、使用する導電補助剤の量を増やす必要が生じ、そのように導電補助剤の使用量を増やすとまた結着力が弱くなって剥がれやすくなるため電極形成が困難となる。逆に活物質粒子のサイズが単に大きすぎても比表面積は小さくなり、その結果、非水電解液が活物質粒子内部に到達するのに時間がかかるため充放電における均一な電気化学反応が妨げられることになって活物質本来の性能を充分引き出せないという問題が生じる。

【0005】

こうしたことから、リチウム二次電池に使用する正極活物質については、電極形成のために適度に大きな粒子サイズを持つこと、及び充放電を有利にするためにより大きな比表面積をもつことが求められている。そして、こうした要求を満たすような形状を有するリチウム金属酸化物粒子とその製造方法の提供が切望されている。

【0006】

特開平5-290849号公報には、非水電解質二次電池の正極活物質として使用する平均粒径の大きいリチウム金属酸化物粒子を、リチウム炭酸塩の粉末とコバルト酸化物の粉末を造粒機に投入し、バインダーを加えて造粒し、得られた顆粒を焼成することにより製造する方法が記載されている。また、特開平10-74516号公報には、リチウム二次電池の正極活物質として使用するリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) の粒子を、水とアルコールからなる混合溶液に硝酸リチウムと硝酸コバルトを溶解させた混合溶液を、所定の温度に調製した熱分解炉に所定の速度でノズルから霧状に吹き込んで熱分解させて複合酸化物の粉末を得、複合酸化物の粉末を所定の温度でアニールすることにより製造する方法が記載されている。当該公報には、前記リチウムコバルト複合酸化物の粒子は、一次粒子が集合した二次粒子からなる中空球状をなし、該二次粒子は平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり比表面積が $2 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である旨記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記方法で調製される活物質粒子には、比表面積が不充分であったり、活物質粒子同士の接触抵抗が大きいために高電流を流したときの容量減少が大きいといった問題がある。一方では、上述したリチウム二次電池の性能の更なる改善に対する要求、即ち、その正極の性能を更に改善して優れた充放電特性を有するリチウム二次電池の早期提供に対する要求が強くなってきている。このような状況下において、特に、リチウム二次電池の正極活物質として使用されるリチウム金属酸化物について、粒子形状も含めてより

優れた性能を有するリチウム金属酸化物の早期提供が強く望まれている。

本発明の目的は、上述したような問題がなく、上記要求及び要望に対応できる、即ち、リチウムイオンのインターカレート反応とデインターカレート反応を充放電反応に利用するリチウム二次電池（以下、これを単に“リチウム二次電池”と呼称する）の正極を構成する電極材料として好適に使用できる、優れた特性を有するリチウム金属複合酸化物粒子及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、前記リチウム金属複合酸化物粒子を含有する電極構造体及びその製造方法を提供することにある。本発明の更なる目的は、前記リチウム金属複合酸化物粒子で構成された電極構造体からなる正極を有し、高容量であって、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、リチウム二次電池の正極を構成する電極材料について、従来のリチウム金属複合酸化物粒子より優れたものを見出すべく実験を介して模索した結果、以下に述べる特定のリチウム金属複合酸化物粒子を前記正極を構成する電極材料の主構成材料として使用する場合、前記リチウム二次電池を、高容量であって、高率放電特性を有し且つ優れた充放電サイクル特性を有するものにすることができることを見出した。

即ち、該リチウム金属複合酸化物粒子は、電気化学的にリチウムイオンをインターカレート及びデインターカレートするリチウム金属複合酸化物粒子であって、該リチウム金属複合酸化物粒子は、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の棒状または板状のものであることを特徴とするものである。本発明は、この発見した事実に基づいて完成に至ったものである。

尚、本発明において云うリチウム二次電池（即ち、リチウムイオンのインターカレート反応及びデインターカレート反応を充放電に利用するリチウム二次電池）は、カーボン材料を負極材料に用いる“リチウムイオン二次電池”を含めて意味する。

【0009】

本発明は、上記リチウム金属複合酸化物粒子、即ち、電気化学的にリチウムイオンをインターカレート及びデインターカレートするリチウム金属複合酸化物粒子であって、平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長い形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の棒状または板状のものであることを特徴とするリチウム金属複合酸化物粒子、の製造方法を包含する。該製造方法は、

（１）コバルト塩を含有する水溶液と界面活性剤と尿素または尿素の置換体とを混合して混合液を調製する工程、

（２）前記混合液を加熱するかまたは該混合液にアルカリ成分を加えることにより該混合液のpH値を上昇させてコバルト含有化合物を析出させる工程、

（３）前記析出したコバルト含有化合物または該析出したコバルト含有化合物を熱処理して得られるコバルト含有酸化物にリチウム含有材料を混合して混合体を調製する工程、及び

（４）前記混合体を空气中または酸素中で焼成する工程、を少なくとも含むことを特徴とする。

また、本発明は、前記製造方法により製造された上述した特定の粒子形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子を使用した電極構造体、前記リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法に基づいた前記電極構造体の製造方法、及び前記電極構造体からなる正極を有するリチウム二次電池を包含する。

【0010】

本発明においては、リチウム二次電池において、その正極を構成する電極材料、即ち活物質の主構成材料として、上述した特定の粒子形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子を使用することにより、高容量であって、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れたリ

10

20

30

40

50

チウム二次電池を実現できる。

尚、本発明において云う“活物質”とは、リチウム二次電池における電極で充電及び放電の電気化学的反応（該反応の繰返し）でリチウムの脱離及び挿入に関与する物質、即ち、前記電気化学反応でリチウムを可逆的に脱離挿入できる物質を意味する。本発明においては、上述した特定の粒子形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子の比表面積が大きいので、これを該活物質として用いると、電解液との接触面積が大きくなるためリチウムイオンの前記活物質内部への拡散が行われ易くなり、充放電におけるリチウムイオンの脱離—挿入が万遍なく均一に行われる為、繰返し of 充放電で起きる不均一なリチウムイオンの脱離或いは挿入による結晶破壊が少なくなる。これらのことが高電流密度での充放電特性および充放電サイクル特性に対し優れた効果を与えていることが考えられる。

10

【0011】

ところで、一般的な電極構造体の製造方法においては、電池容器内への活物質粒子の充填密度を上げる目的及び該活物質粒子間の導電性を上げる目的で前記活物質粒子を導電補助剤や結着剤とともに塗布して形成した電極構造体をプレスすることが行われる。ところが、活物質粒子としの本発明のリチウム金属複合酸化物粒子は、粒子サイズが実質的に均一であり、棒状または板状の細長い二次粒子形状を有するものであるもので、活物質粒子ペーストの塗布やプレスという電極構造体製造工程において粒子の方向が揃いやすいという特筆すべき利点を有する。特にプレスにおいては細長い形状の二次粒子は互いに強く押しつけられ接触する面積が大きくなり、接触抵抗を小さくできる。また、この活物質粒子は比表面積が比較的大きいにも関わらず、一次粒子が焼結して大きな二次粒子を形成しているため、結着剤を増やすことなく電極形成が可能である。したがって、プレス後の活物質粒子間の導電性が良く、それが高容量な充放電特性に対し有効に作用しているものと考えられる。

20

【0012】

また、本発明では、上述した特定の粒子形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子を上述の製造方法により製造し、リチウム二次電池の正極に使用する電極構造体を該リチウム金属複合酸化物粒子を使用して形成することで、抵抗値の低い電極構造体の作製を可能にし、該電極構造体をリチウム二次電池に適用することで、高容量であって、充放電効率が高く、長寿命の高率放電特性及び優れた充放電サイクル特性を有するリチウム二次電池を実現することができる。これは、上述の製造方法の工程（1）乃至工程（2）で合成されるコバルト含有化合物の持つ独特な形状が基本形状となり、該製造方法の工程（3）乃至工程（4）において、該基本形状が一部維持されることによって容易に上述の特定の粒子形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子を製造できるからである。

30

【0013】

【発明の実施の形態】

先に述べたように、本発明者らは、少なくとも負極、正極、電解質、及び電池ケースを有するリチウム二次電池（リチウムイオンのインターカレート反応及びデインターカレート反応を充放電に利用したリチウム二次電池）において、前記正極として、以下に述べる特定のリチウム金属複合酸化物粒子を使用して形成された電極構造体を使用する場合、前記リチウム二次電池を、高容量であって、高率放電特性を有し且つ優れた充放電サイクル特性を有するものにすることができるとを見出した。即ち、該リチウム金属複合酸化物粒子は、電気化学的にリチウムイオンをインターカレート及びデインターカレートするリチウム金属複合酸化物粒子であって、平均粒径が0.1～1μmである複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長い形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが5～15μmの棒状または板状のものであることを特徴とするものである。

40

以下、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子、電極構造体、及びリチウム二次電池について、添付した写真および図を参照して具体的に説明する。

【0014】

〔リチウム金属複合酸化物粒子〕

50

図1の(a)、図2の(a)及び図3の(a)に示す写真は、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の典型的な一例を走査型電子顕微鏡で観察した場合の写真であって、これらの写真は、同じサンプルを異なる倍率、即ち、2000倍、10000倍、及び30000倍で撮影したものである。図1の(b)、図2の(b)及び図3の(b)は、それぞれ、図1の(a)の写真、図2の(a)の写真及び図3の(a)の写真から見て取れる粒子形状の特徴を模式的に示した図である。これらの写真及び図から、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子が特定の粒子形状を有するものであることが判る。該リチウム金属複合酸化物粒子の二次粒子は棒状の場合と板状の場合があり、それらが混在している場合もある。いずれの場合も細長い形状を有することが図1の(a)の写真、図2の(a)の写真及び図3の(a)の写真より判る。また、粒子サイズについては、図1の(c)及び図1の(d)の模式図にその概念を示した。また、図2及び図3から、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の二次粒子は細かい複数の一次粒子が焼結して形成されたものであることが見てとれる。該一次粒子は走査型電子顕微鏡で観察した場合、輪郭が見分けられるので識別できる。

【0015】

本発明の特徴の一つである一次粒子の平均粒径は、比表面積を大きくし電解液との接触面積を広くするため $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。しかし、走査型電子顕微鏡で観察した場合に平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ に満たないような場合には、結晶成長が不十分で電子伝導性が低いことにより性能が出せないと考えられる。また別の特徴としては隣接する一次粒子との間が密着状態ではなく、所々に空隙があることである。それ故に、大きな比表面積を示すものと考えられる。比表面積は、B. E. T. (Brunauer-Emmett-Teller)法により測定できる。

さらに本発明のリチウム金属複合酸化物粒子を特徴づける点は、その二次粒子の粒子サイズが揃っていることである。即ち、該二次粒子は、細長い形状を有し、該形状は、長手方向の平均長が $5\sim 15\mu\text{m}$ である棒状または板状である。該粒子サイズは走査型電子顕微鏡で観察して測定することができる。この二次粒子は、一般的な電極構造体の作製方法により、導電補助剤、バインダー及び溶媒と混練したペーストをアルミ箔等の金属箔に塗布して電極構造体を作製する場合には、特にバインダー量を増やさなくても担体である金属箔や導電補助剤等の電極構成物質との密着性を保つことができるため好ましい電極性能を引き出す上で有効であると考えられる。

また、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の性能の根元である結晶構造は粉末X線回折装置で測定して調べることができる。

【0016】

以上述べたような特定の粒子形状を有する、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子を、リチウム二次電池の正極の活物質粒子として用いる場合、該活物質粒子は、上述の粒子形状が故に比表面積が高く、粒子表面と電解液との接触面積が大きくなるためリチウムイオンの該活物質粒子内部への拡散が行われやすくなり、充放電におけるリチウムイオンの脱離・挿入が万遍なく均一に行われる為、繰り返しの充放電で起きる不均一なリチウムイオンの脱離、挿入による結晶破壊が少なくなる。これらのことが高電流密度での充放電特性および充放電サイクル特性に対し優れた効果を与えていることが考えられる。

【0017】

また、一般的な電極構造体の作製方法においては、電池容器内への活物質粒子の充填密度を上げる目的及び活物質粒子間の導電性を上げる目的で該活物質粒子を導電補助剤や結着剤とともに塗布して形成された電極構造体をプレスすることが行われるが、活物質粒子として使用する本発明のリチウム金属複合酸化物粒子は、粒子サイズが実質的に均一であり、細長い二次粒子形状を有するものであるため、活物質粒子を含むペーストの塗布やプレスという電極構造体製造工程において、粒子の方向が揃いやすいという特筆すべき利点を有する。また、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子は、比表面積が比較的大きいにも関わらず、複数の一次粒子が焼結して大きな二次粒子を形成しているため、結着剤を増やすことなくして望ましい電極構造体を容易に形成することができる。したがって、プレス後

の二次粒子間の導電性が良く、それが高容量な充放電特性に対し有効に作用しているものと考えられる。

【0018】

〔リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法〕

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の製造方法は、代表的には、先に述べたように、以下の少なくとも（１）乃至（４）の工程を順次実施するものである。

（１）コバルト塩を含有する水溶液と界面活性剤と尿素または尿素の置換体とを混合して混合液を調製する工程、

（２）前記混合液を加熱するかまたは該混合液にアルカリ成分を加えることにより該混合液のpH値を上昇させてコバルト含有化合物を析出させる工程、

（３）前記析出したコバルト含有化合物または該析出したコバルト含有化合物を熱処理して得られるコバルト含有酸化物にリチウム含有材料を混合して混合体を調製する工程、及び

（４）前記混合体を空气中または酸素中で焼成する工程。

工程（１）において使用するコバルト塩としては、硝酸コバルト、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、塩化コバルト、または硫酸コバルトなど水への溶解度が高い塩が好ましい。工程

（１）においては、これらの塩の水溶液に尿素または尿素の置換体を混合し充分均一になるまで攪拌する。このときの水の量は、コバルト塩及び尿素、またはエチル尿素またはチオ尿素など尿素の置換体が充分溶解する量が好ましいが、コバルト塩の総重量に対し、10～50倍の重量がより好ましい。次にこの溶液に界面活性剤を加え、均一になるまで攪拌する。添加する界面活性剤の量は、加えた水の総重量に対し1～50重量％が好ましい。このとき界面活性剤が溶液と良く均一化するまで攪拌する。均一化を助けるために加温することが好ましいが、あまり高い温度に加温すると尿素または尿素の置換体が分解を始めるためこの工程（１）の段階においては70℃未満にとどめることが好ましい。

ここで尿素または尿素の置換体を用いる理由は工程（２）で均質なコバルト含有化合物の析出物を得るためであり、そのためには工程（１）で溶液が充分に均一になるまで攪拌されていることが好ましい。

【0019】

工程（２）においては、工程（１）で充分に均一になった溶液のpH値を、該溶液中の尿素または尿素の置換体を分解させることにより上げ、所望のコバルト含有化合物の析出物を得ることができる。前記尿素または尿素の置換体を分解させるについては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムまたは水酸化カリウム等アルカリ成分を徐々に加えてもかまわない。しかし、より好ましい尿素または尿素の置換体の分解方法は加熱することであり、70℃乃至130℃の範囲の温度に加熱することが好ましい。90℃乃至110℃の温度に加熱することはさらに好ましい。これは、工程（１）で均一に溶解せしめた尿素または尿素の置換体を分解させ、徐々にしかも反応系全体にpH値の勾配が生じないようにpH値を上昇させる必要があるからである。

【0020】

工程（１）で界面活性剤を使う理由は図4の写真に示したような特異的な形状を有するコバルト含有化合物の析出物を得るためである。界面活性剤は水溶液中において配向する性質を有し、水溶液中において溶解しているコバルトイオンに配位する。pH値の上昇とともにコバルト含有化合物が析出するとき界面活性剤の会合分子がとる形に影響されて配向するものと考えられ、したがって、界面活性剤は、反応を均一に進行させ、生成物の構造に規則性を持たせるという効果を奏すると考えられる。pH値の上昇は、溶液中の尿素や尿素の置換体が分解して発生するアンモニアによって為され、その際溶液全体のpH値が一斉に上昇するため、反応系全体にpH値の勾配が生じにくく、析出反応を均一に進行させることができる。このため均一な微粒子を生成できるものと考えられる。

【0021】

工程（２）で析出する、図4の写真に示したような特異的な形状を有するコバルト含有化合物は、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の中間体に位置づけできる。前記析出した

コバルト含有化合物は、工程（３）において直接リチウム含有材料と混合して混合体を調製するかまたは前記析出したコバルト含有化合物を熱処理して一旦コバルト含有酸化物とし、該コバルト含有酸化物を前記リチウム含有材料と混合して混合体を調整する。該混合体は、工程（４）で焼成される。これにより、前記中間体の形状は部分的に維持され、部分的に変化し、最終的にリチウム金属複合酸化物粒子に上述した特定の粒子形状を与える。即ち、図４の写真に示すような薄片が重なった細長い形の中間体粒子は工程（３）を経た後、工程（４）の焼成において部分的に焼結し、部分的に脱落し、複数の細かい一次粒子と空隙そして全体的には棒状または板状の細長い二次粒子を含有するリチウム金属複合酸化物粒子が形成される。二次粒子が棒状である場合は、板状の二次粒子どうしがさらに焼結している場合であると考えられる。また、二次粒子が板状である場合は、上記中間体の薄片の焼結が少ないものと考えられ、板状の二次粒子の平均厚さは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ となる。

10

【００２２】

尚、前記コバルト含有酸化物は 前記析出したコバルト含有化合物を 250°C 乃至 1200°C での温度に保持した酸素中または空気中で熱処理して得られるが、その特異的な形状はほとんど変化しない。したがって、工程（３）では、前記析出したコバルト含有化合物を直接リチウム含有材料と混合しても一旦熱処理して前記コバルト含有酸化物へと変化させてから、リチウム含有材料と混合しても工程（４）の焼成を経て、最終的にリチウム金属複合酸化物粒子が上述した特定の粒子形状を得るという目的は達せられる。

【００２３】

工程（４）における焼成温度によっては 上記尿素または尿素の置換体或いは上記界面活性剤などは分解されるため、上記リチウム含有材料と上記コバルト含有化合物（工程（２）で析出したコバルト含有化合物）とともに混在していてもかまわないが、より好ましくは工程（２）と工程（３）の間で前記コバルト含有化合物を水、熱湯またはアルコールで洗浄し、未反応の尿素または尿素の置換体、界面活性剤、及びコバルト塩アニオン基などを除去する工程を行う。

20

なお、工程（４）における焼成温度は、リチウム金属複合酸化物粒子を形成する上では、空気中または酸素中で 700°C 乃至 1000°C の範囲の温度が好ましいが、例えば空気中または酸素中で 200°C 乃至 700°C の範囲の温度で前焼成した後、 700°C 乃至 1000°C の範囲の温度で本焼成してもかまわない。

30

【００２４】

工程（４）で使用するリチウム含有材料は、例えば硝酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、ギ酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウム、またはリチウムアルコキシドなどの、加熱によって分解しやすく前記コバルト含有化合物と均一に反応しやすい材料が好ましい。混合の仕方としては前記コバルト含有化合物の特異的な形状を維持する目的において、前記形状が破壊される様な強すぎる応力を受けないようにするため、水またはアルコールを溶媒または分散媒とし前記コバルト含有化合物と混合することが好ましい。このように溶媒または分散媒を用いた場合にはこれを蒸発させた後、工程（４）へ移る。

【００２５】

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子においてコバルトに他の金属元素を置換する場合には、工程（１）において コバルト塩を含む水溶液に置換すべき金属元素を含む塩を加えることができる。また、置換すべき金属元素を含む材料が水に溶解し易い場合にも溶解し難い場合にも、工程（３）において、前記コバルト含有化合物とリチウム含有材料とを混合する際に置換すべき金属元素を含む材料と一緒に混合することができる。ここで、前記コバルト含有化合物の特異的な形状を維持する目的において、リチウム含有材料と置換すべき金属元素を含む材料は、水またはアルコールを溶媒または分散媒として前記コバルト含有化合物と混合することが好ましい。このように溶媒または分散媒を用いた場合には、これを蒸発させた後、工程（４）で焼成することによって金属を置換したリチウム金属複合酸化物粒子を製造することができる。

40

工程（３）におけるリチウム含有材料の混合比率は、リチウム原子数と混合する前記コバ

50

ルト含有化合物のコバルトの原子数及び前記置換すべき金属元素を含む材料の該金属元素の原子数を勘案して、 $0 < (\text{リチウム原子数}) / (\text{リチウム以外の金属の総原子数}) \leq 1.2$ であることが好ましく、 $1.0 < (\text{リチウム原子数}) / (\text{リチウム以外の金属の総原子数}) \leq 1.1$ であることがより好ましい。

【0026】

〔電極構造体〕

図5は、本発明の電極構造体(102)の一実施態様例を模式的に示す概念図であり、該電極構造体は、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子を使用して作製したものである。図5の(a)は、電極構造体102の構成を模式的に示す外観図であり、図5の(b)は電極構造体102の内部構造を模式的に示す断面図である。電極構造体102は、集電体100上にリチウム金属複合酸化物粒子103(上述した図1乃至図3に示すような形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子)に導電補助材104と結着剤105を加えて成形した電極材料層101(活物質層)から構成されている。

10

【0027】

以下では、電極構造体102の作製方法の一例について説明する。

(1) 上述したリチウム金属複合酸化物粒子(103)、結着剤(105)、及び導電補助材(104)を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製する。

(2) 前記ペーストを集電体100上に塗布し、乾燥して電極構造体102を形成する。必要に応じてロールプレス等で厚みを調整する。

上記ペーストを集電体100上に塗布する方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。

20

電極構造体102に使用する導電補助材104としては、アセチレンブラック等の非晶質炭素(カーボンブラック)、黒鉛、電池反応に不活性な金属が挙げられる。導電補助材の形状としては粉末状か繊維状が好ましい。電極構造体102に使用する結着材105としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリフッ化ビニリデンやテトラフロオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、が挙げられる。

集電体100は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、電極構造体102の集電体100を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材料が望ましい。そうした材料の好ましい具体例としては、ニッケル、ステンレススチール、チタン、アルミニウム、銅、白金、パラジウム、金、各種合金、及びこれら金属の二種以上からなる複合金属が挙げられる。集電体100の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

30

【0028】

〔リチウム二次電池〕

図6は、本発明のリチウム二次電池の一実施態様例を模式的に示す概念図である。図6に示す二次電池においては、正極203及び負極201が、イオン伝導体202(電解質(電解液))を保持したセパレーター)を介して対向し電槽(ハウジング)206内に收容された、正極203及び負極201は、夫々正極端子205、負極端子204に接続している。

40

前記リチウム二次電池では、例えば図1乃至図3の写真に示すような形状を有するリチウム金属複合酸化物粒子103を用いた図5の102で示すような本発明の電極構造体を、リチウムイオンのインターカレート及びデインターカレートの電気化学的電位によって、正極203として使用する。

以下に、本発明のリチウム二次電池の構成要素の夫々について説明する。

【0029】

〔負極201〕

前述した本発明のリチウム金属複合酸化物粒子を用いた電極構造体をリチウム二次電池の正極203としてのみ使用する場合、対極となる負極201において、該リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる負極活物質としては、グラファイトも含めた

50

カーボン材、リチウム金属、リチウム合金、リチウムと合金を形成する金属元素を有する材料、及び多孔質金属を用いることができる。この他、正極活物質と起電力を有する遷移金属の酸化物、硫化物、及び窒化物を用いることができる。前記負極活物質が粉末状のものである場合には、結着剤を用いるか、或いは焼結させて負極活物質層を集電体上に成形して負極を作製する。また、該負極活物質粉末の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが好ましい。前記集電体及び導電補助材としては、上記

【0027】で述べた、電極構造体102の作製で使用するものが適宜使用できる。

【0030】

〔正極203〕

本発明においては、基本的に、上記

【0026】及び

【0027】で述べた、本発明のリチウム金属複合酸化物粒子103を用いた電極構造体102を、正極203として使用する。この場合、結着剤を用いて電極材料層101（活物質層）を集電体100上に形成して正極203を作製する。また、図5の活物質103の導電性が低い場合には、前記電極構造体の電極材料層101の形成と同様に、導電補助材104を混合することが好ましい。前記集電体及び導電補助材としては、前記電極構造体102に用いるものが適宜使用できる。

【0031】

〔イオン伝導体〕

イオン伝導体202は、一般的には、電解質（電解液）を保持したセパレータからなる。セパレータは、電池内で負極201と正極203の短絡を防ぐ役割をはたす。セパレータは、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

前記電解質としては、所定の電解質をそのままの状態でもよいが、それを溶媒に溶解した電解液として用いてもよい。この他、所定電解液をポリマーなどのゲル化剤を添加することによって固化して用いてもよい。

一般的には、溶媒に所定の電解質を溶解した電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。使用する電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0032】

前記電解質としては、例えば、リチウムイオン（ Li^+ ）とルイス酸イオン（ BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- （Ph：フェニル基））からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。前記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

前記電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1，2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチルー2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又は、こ

10

20

30

40

50

これらの混合液が使用できる。

これらの溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。電解液の漏洩を防止するためには、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデンポリアクリロニトリル共重合体などが挙げられる。

【0033】

〔電池の形状と構造〕

本発明のリチウム二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、本発明のリチウム二次電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

以下では、図7及び図8を参照して、本発明のリチウム二次電池の形状と構造についてより詳細に説明する。図7は、単層式扁平形（コイン型）リチウム二次電池の内部構造を模式的に示す断面図であり、図8は、スパイラル式円筒型リチウム二次電池の内部構造を模式的に示す断面図である。これらのリチウム二次電池は、基本的には図6に示すリチウム二次電池と同様な構成で、負極、正極、電解質・セパレータ（即ち、イオン伝導体）、電池ハウジング、出力端子を有する。

図7及び図8において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶または正極キャップ）、302と407はセパレータ・電解液、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁、を夫々示す。

【0034】

図7に示す扁平型（コイン型）のリチウム二次電池では、正極材料層を有する正極303と負極材料層を有する負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータ302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から收容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶305内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0035】

図8に示すスパイラル式円筒型のリチウム二次電池では、正極集電体404上に形成された正極活物質層405を有する正極406と、負極集電体401上に形成された負極活物質層402を有する負極403が、少なくとも電解液を保持したセパレータ407（イオン伝導体）を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶408内に收容されている。また、負極缶408の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶408内の他の部分にはガスケット410が配置されている。また、前記円筒状構造の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。負極403については負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0036】

以下では、図7及び図8に示したリチウム二次電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極（301， 403）と正極（303， 406）の間に、セパレータ（302， 407）を挟んで、正極缶（305）または負極缶（408）に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ（304）または正極キャップ（409）

10

20

30

40

50

とガスケット（４１０， ３０６）を組み立てる。

（３） 上記（２） で得られたものを、絶縁パッキングを用いてかしめることによって、電池は完成する。

なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【００３７】

以下に、上述したリチウム二次電池を構成する部材について説明する。

〔絶縁パッキング〕

ガスケット（３０６， ４１０）の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封止方法としては、上述した絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法を採用することができる。また、図８の絶縁板４１１の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いることができる。

〔外缶〕

電池の外缶は、電池の正極缶または負極缶（３０５， ４０９）、及び負極キャップまたは正極キャップ（３０４， ４０８）から構成される。該外缶の構成材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

図７では正極缶（３０５）が、図８では負極缶（４０８）が電池ハウジング（ケース）を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

〔安全弁〕

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。図７には図示されていないが、安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【００３８】

【実施例】

以下に示す実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は例示的なものであって、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の記載における、“部”及び“％”は、特に述べるところがあるもの以外は、それぞれ、“重量部”、“重量％（ｗｔ．％）”を意味する。

【００３９】

【実施例１】

本例では、図７に示す断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極活物質には金属リチウムを、正極活物質には以下の本発明による方法で作製したリチウム金属複合酸化物粒子を用いた。以下では図７を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて説明する。

【００４０】

１．正極３０３の作製：

（１） 本発明のリチウム金属複合酸化物粒子である $\text{Li}_{1.05}\text{CoO}_2$ の粒子を調製した。即ち、硝酸コバルト６水和物１０重量部と尿素１０重量部を３００重量部のイオン交換水に溶解し、６０℃に加温攪拌しながら非イオン系界面活性剤（エマルゲン２１０Ｐ、花王株式会社製）を３３重量部加え、スターラーで１時間攪拌した。これを１００℃に設定したオープンに入れ８時間静置しながら保温した。得られた沈殿物をイオン交換水の熱湯で遠心分離とデカンテーションを数回繰り返し洗浄し、７０℃で８時間乾燥した。このようにしてコバルト含有化合物の析出物の乾燥粉末を得た。次にこの乾燥粉末中のＣｏ元素数に対しＬｉ元素比がＣｏ：Ｌｉ＝１：１．０７になるよう硝酸リチウムを秤量した。秤量した硝酸リチウムを、該硝酸リチウムの重量に対し５０倍重量のイオン交換水に溶

10

20

30

40

50

解した後、この溶液に前記乾燥粉末を分散し1時間攪拌した。この液をロータリーエバポレーターで乾燥し、450℃にて3時間酸素中で仮焼成した後、850℃で6時間酸素中で本焼成しリチウム金属複合酸化物粒子を得た。

得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、C o 元素数に対しL i 元素比がC o : L i = 1 : 1. 05であることが判った。また、X線回折装置で定性分析したところ、結晶系空間群R 3 - mに帰属されるピークが得られた。次いで、走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、棒状の二次粒子と板状の二次粒子が混在し、これらの二次粒子の長手方向の粒子サイズは8 ~ 12 μ mであり、前記棒状の二次粒子の短い方向のサイズは2 ~ 3 μ mであり、前記板状の二次粒子の厚みは0. 1 ~ 0. 3 μ mである。そして、前記棒状の二次粒子及び板状の二次粒子は、0. 2 ~ 0. 7 μ mのサイズの複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成しながら集合して形成されたものである。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はB E T法で1. 36 / gであった。

(2) 上記(1)で得られたリチウム金属複合酸化物粒子90部に、天然黒鉛粉5部とポリフッ化ビニリデン粉5部を混合した後、N-メチルー2-ピロリドン100部に添加してペーストを調整した。得られたペーストを、集電体としての厚さ0. 03 mmのアルミニウム箔に塗布し乾燥した後、150℃で減圧乾燥した。得られたものをロールプレス機にて厚さ調整を施した後、円形に打ち抜いて正極203を得た。

【0041】

2. 負極301の作製:

正極303のみの性能を評価する観点から、負極301には金属リチウムを用いた。負極301は、アルゴン雰囲気中で厚さ0. 2 mmの金属リチウム箔を厚さ0. 1 mmのニッケル箔上に貼り付けた後、円形に打ち抜いて作製した。

3. 電解液の調製:

十分に水分を除去したエチレンカーボネート (E C) とジメチルカーボネート (D M C) とを等量混合した溶媒を調整し、得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1 M (m o l / l) 溶解して電解液を得た。セパレーターとして、ポリエチレンの微孔性フィルムを用意した。前記電解液は、以下に述べる電池の組み立て工程で注入されて、前記セパレーターに保持されるところとなり、前記電解液を保持した前記セパレーターはイオン伝導体302として機能する。

4. 電池の組み立て:

上記1で作製した正極303と上記2で作製した負極301の間に上記3で用意したセパレーターを挟み、この積層体をチタンクラッドのステンレススチール材で形成された正極缶305に挿入した。次いで、正極缶305内の積層体に上記3で調製した電解液を注入した。その後、正極缶305に、ポリプロピレン製の絶縁パッキング306とチタンクラッドのステンレススチール材で形成された負極キャップ304を被せた後、かしめて図7に示す構造のリチウム二次電池を得た。当該組立工程は全て乾燥アルゴンガス雰囲気下で行った。

【0042】

〔電池性能の評価〕

得られたリチウム二次電池について、その電池性能を評価した。該電池性能の評価は、充放電サイクルを30回繰り返す充放電サイクル試験を介して行った。充放電サイクル試験は、次の条件で行った。充電から始め、充電一休憩 (20分間) 一放電一休憩 (20分間) とするサイクルを1サイクルとし、1サイクル目から10サイクル目までを正極活物質重量1 gあたり30 mAの電流密度の定電流で充放電を行い、その後、11サイクル目から30サイクル目までを正極活物質重量1 gあたり150 mAの電流密度の定電流で充放電を行う。充電の終止電圧は4. 35 Vとし、放電の終止電圧は2. 90 Vとした。この充放電サイクル試験を介して、(i) 10サイクル目の放電容量 (正極活物質重量あたりの放電容量)、(i i) 11サイクル目の放電容量 (正極活物質重量あたりの放電容量)

、(i i i) 30サイクル目の放電容量(正極活物質重量あたりの放電容量)、(i v) 高率放電特性、及び(v) 容量保持特性を評価した。高率放電特性(i v)は、放電電流密度の異なる10サイクル目と11サイクル目の放電容量について、10サイクル目の放電容量に対する11サイクル目の放電容量の比をとった。また、容量保持特性(v)は、11サイクル目の放電容量に対する30サイクル目の放電容量の比をとった。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

【0043】

【比較例1】

本比較例では正極活物質(リチウム金属複合酸化物粒子)を実施例1とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例1と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例1におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本比較例では、前記リチウム金属複合酸化物粒子としての $\text{Li}_{1.05}\text{CoO}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、実施例1と場合と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子を得るため、四酸化三コバルトを20重量部秤量し、その中に含まれるCo元素数に対しLi元素比が $\text{Co}:\text{Li}=1:1.07$ になるよう炭酸リチウムを秤量した。秤量した四酸化三コバルト及び炭酸リチウムを遊星型のボールミルにて1時間混合攪拌した。得られた混合物を酸素中800℃で5時間前焼成した後、遊星型のボールミルで1時間粉碎した。さらに、酸素中850℃で15時間焼成した。得られたリチウム金属複合酸化物を乳鉢で粉碎し、500メッシュの篩いかけ、粗大粒子を除去した。こうして得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定性分析したところ実施例1と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。しかし走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、二次粒子と呼べるものは存在せずに、2~10 μm のサイズの複数の一次粒子がランダムに凝集した状態で存在する。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で0.48 m^2/g であった。

【0044】

【実施例2】

本実施例では正極活物質(リチウム金属複合酸化物粒子)を実施例1とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例1と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例1におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子である $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、硝酸コバルト6水和物10重量部と尿素10重量部を300重量部のイオン交換水に溶解し、60℃に加温攪拌しながら非イオン系界面活性剤(エマルゲン210P、花王株式会社製)を33重量部加え、スターラーで1時間攪拌した。これを100℃に設定したオープンに入れ8時間静置しながら保温した。得られた沈殿物をイオン交換水の熱湯で遠心分離とデカンテーションを数回繰り返し洗浄し、70℃で8時間乾燥した。このようにしてコバルト含有化合物の析出物の乾燥粉末を得た。次にこの乾燥粉末中のCo元素数に対しLi元素数およびFe元素数が $\text{Co}:\text{Li}:\text{Fe}=0.9:1.07:0.1$ になるよう硝酸リチウムおよび硝酸第二鉄9水和物を秤量した。秤量した硝酸リチウム及び硝酸第二鉄9水和物を、前記硝酸リチウムの重量に対して50倍重量のイオン交換水に溶解した後、この溶液に前記乾燥粉末を分散し1時間攪拌した。この液をロータリーエバポレーターで乾燥し、450℃にて3時間酸素中で仮焼成した後、850℃で6時間酸素中で本焼成しリチウム金属複合酸化物粒子を得た。

【0045】

得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定

性分析したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ の元素組成を有し、実施例 1 の場合と同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。次いで、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、棒状の二次粒子と板状の二次粒子が混在し、これらの二次粒子の長手方向の粒子サイズは $5 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、前記棒状の二次粒子の短い方向のサイズは $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、前記板状の二次粒子の厚みは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。そして、前記棒状の二次粒子及び板状の二次粒子は、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のサイズの複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成しながら集合して形成されたものである。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積は BET 法で $2.03 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

10

【0046】

【比較例 2】

本比較例では正極活物質 (リチウム金属複合酸化物粒子) を実施例 2 とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例 2 と同様にして図 7 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例 1 におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表 1 にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本比較例では、前記リチウム金属複合酸化物粒子としての $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、実施例 2 の場合と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子得るため、四酸化三コバルトを 20 重量部秤量し、その中に含まれる Co 元素数に対し Li 元素数および Fe 元素数が $\text{Co}:\text{Li}:\text{Fe}=0.9:1.07:0.1$ になるよう炭酸リチウムおよび酸化第二鉄を秤量した。秤量した四酸化三コバルト、炭酸リチウム及び酸化第二鉄を遊星型のボールミルにて 1 時間混合攪拌した。得られた混合物を酸素中 800°C で 5 時間前焼成した後、遊星型のボールミルで 1 時間粉碎した。さらに、酸素中 850°C で 15 時間焼成した。得られたリチウム金属複合酸化物を乳鉢で粉碎し、 500 mesh の篩いにかけ、粗大粒子を除去した。こうして得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計と X 線回折装置で定性分析したところ実施例 2 の場合と同じ元素組成を有し、同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。しかし走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から次のことが判明した。すなわち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、二次粒子と呼べるものは存在せずに、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ のサイズの複数の一次粒子がランダムに凝集した状態で存在する。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積は BET 法で $0.56/\text{g}$ であった。

20

30

【0047】

【実施例 3】

本実施例では正極活物質 (リチウム金属複合酸化物粒子) を実施例 1 とは異なる下記の方法で作製した以外は、実施例 1 と同様にして図 7 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例 1 におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表 1 にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子である $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の粒子をいかのようにして調製した。即ち、硝酸コバルト 6 水和物 10 重量部と尿素 10 重量部を 300 重量部のイオン交換水に溶解し、 60°C に加温攪拌しながら非イオン系界面活性剤 (エマルゲン 210P、花王株式会社製) を 33 重量部加え、スターラーで 1 時間攪拌した。これを 100°C に設定したオープンに入れ 8 時間静置しながら保温した。得られた沈殿物をイオン交換水の熱湯で遠心分離とデカンテーションを数回繰り返し洗浄し、 70°C で 8 時間乾燥した。このようにしてコバルト含有化合物の析出物の乾燥粉末を得た。次にこの乾燥粉末中の Co 元素数に対し Li 元素数および Mn 元素数が $\text{Co}:\text{Li}:\text{Mn}=0.8:1.07:0.2$ になるよう硝酸リチウムおよび硝酸マンガン 6 水和物を秤量した。秤量した硝酸リチウムおよび硝酸マンガン 6 水和物を、前記硝酸リチウムの重量に

40

50

対して50倍重量のイオン交換水に溶解した後、この溶液に前記乾燥粉末を分散し1時間攪拌した。この液をロータリーエバポレーターで乾燥し、450℃にて3時間酸素中で仮焼成した後、850℃で6時間酸素中で本焼成しリチウム金属複合酸化物粒子を得た。

【0048】

得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定性分析したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の元素組成を有し、実施例1の場合と同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。次いで、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、棒状の二次粒子と板状の二次粒子が混在し、これらの二次粒子の長手方向の粒子サイズは6~13 μm であり、前記棒状の二次粒子の短い方向のサイズは2~3 μm であり、前記板状の二次粒子の厚みは0.1~0.2 μm である。そして、前記棒状の二次粒子及び板状の二次粒子は、0.2~0.5 μm のサイズの複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成しながら集合して形成されたものである。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で2.15/gであった。

【0049】

【比較例3】

本比較例では正極活物質(リチウム金属複合酸化物粒子)を実施例3とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例3と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例1におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本比較例では、前記リチウム金属複合酸化物粒子としての $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、実施例3の場合と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子を得るため、四酸化三コバルトを20重量部秤量し、その中に含まれるCo元素数に対しLi元素数およびMn元素数がCo:Li:Mn=0.8:1.07:0.2になるよう炭酸リチウム及び四酸化三マンガン进行秤量した。秤量した四酸化三コバルト、炭酸リチウム及び四酸化三マンガンを遊星型のボールミルにて1時間混合攪拌した。得られた混合物を酸素中800℃で5時間前焼成した後、遊星型のボールミルで1時間粉碎した。さらに、酸素中850℃で15時間焼成した。得られたリチウム金属複合酸化物を乳鉢で粉碎し、500メッシュの篩いにかけて、粗大粒子を除去した。こうして得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定性分析したところ実施例3の場合と同じ元素組成を有し、同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。しかし走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、二次粒子と呼べるものが存在せずに、0.3~1.5 μm のサイズの複数の一次粒子がランダムに凝集した状態で存在する。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で0.61 m^2/g であった。

【0050】

【実施例4】

本実施例では正極活物質(リチウム金属複合酸化物粒子)を実施例1とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例1と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例1におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子である $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ の粒子をいかのようにして調製した。即ち、硝酸コバルト6水和物10重量部と尿素10重量部を300重量部のイオン交換水に溶解し、60℃に加温攪拌しながら非イオン系界面活性剤(エマルゲン210P、花王株式会社製)を33重量部加え、スターラーで

1時間攪拌した。これを100℃に設定したオーブンに入れ8時間静置しながら保温した。得られた沈殿物をイオン交換水の熱湯で遠心分離とデカンテーションを数回繰り返し洗浄し、70℃で8時間乾燥した。このようにしてコバルト含有化合物の析出物の乾燥粉末を得た。次にこの乾燥粉末中のCo元素数に対しLi元素数およびTi元素数が $Co : Li : Ti = 0.975 : 1.07 : 0.025$ になるよう硝酸リチウム及び二酸化チタン6%水分散液を秤量した。秤量した硝酸リチウム及び二酸化チタン6%水分散液を、前記硝酸リチウムの重量に対して50倍重量のイオン交換水に硝酸リチウムおよび二酸化チタン6%水分散液を混合攪拌した後、得られた混合液に前記乾燥粉末を分散し1時間攪拌した。この液をロータリーエバポレーターで乾燥し、450℃にて3時間酸素中で仮焼成した後、850℃で6時間酸素中で本焼成しリチウム金属複合酸化物粒子を得た。

10

【0051】

得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定性分析したところ $Li_{1.05}Co_{0.975}Ti_{0.025}O_2$ の元素組成を有し、実施例1の場合と同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。次いで、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、棒状の二次粒子と板状の二次粒子ものが混在し、これらの二次粒子の長手方向のサイズは5~11 μm であり、前記棒状の二次粒子の短い方向のサイズは1~3 μm であり、前記板状の二次粒子の厚みは0.1~0.2 μm である。そして、前記棒状の二次粒子及び板状の二次粒子は、0.2~0.7 μm のサイズの複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成しながら集合して形成されたものである。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で2.38 m^2/g であった。

20

【0052】

【比較例4】

本比較例では正極活物質 (リチウム金属複合酸化物粒子) を実施例4とは異なる下記の方法で作製した以外は、実施例4と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例1におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表1にまとめて示す。

【リチウム金属複合酸化物粒子の調製】

本比較例では、前記リチウム金属複合酸化物粒子としての $Li_{1.05}Co_{0.975}Ti_{0.025}O_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、実施例4の場合と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子を得るため、四酸化三コバルトを20重量部秤量し、その中に含まれるCo元素数に対しLi元素数およびTi元素数が $Co : Li : Ti = 0.975 : 1.07 : 0.025$ になるよう炭酸リチウム及び二酸化チタン (アナターゼ) を秤量した。秤量した四酸化三コバルト、炭酸リチウム及び二酸化チタンを遊星型のボールミルにて1時間混合攪拌した。得られた混合物を酸素中800℃で5時間前焼成した後、遊星型のボールミルで1時間粉碎した。さらに、酸素中850℃で15時間焼成した。得られたリチウム金属複合酸化物を乳鉢で粉碎し、500メッシュの篩いにかけて、粗大粒子を除去した。こうして得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計とX線回折装置で定性分析したところ実施例4の場合と同じ元素組成を有し、同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。しかし走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には二次粒子と呼べるものが存在せず、0.2~1.2 μm のサイズの複数の一次粒子がランダムに凝集した状態で存在する。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で0.83 m^2/g であった。

30

40

【0053】

【実施例5】

本実施例では正極活物質 (リチウム金属複合酸化物粒子) を実施例1とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例1と同様にして図7に示す構造のリチウム二次電池を作製し

50

た。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例 1 におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表 1 にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本発明のリチウム金属複合酸化物粒子である $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、硝酸コバルト 6 水和物 10 重量部と尿素 10 重量部を 300 重量部のイオン交換水に溶解し、60℃に加熱攪拌しながら非イオン系界面活性剤（エマルゲン 210P、花王株式会社製）を 33 重量部加え、スターラーで 1 時間攪拌した。これを 100℃に設定したオープンに入れ 8 時間静置しながら保温した。得られた沈殿物をイオン交換水の熱湯で遠心分離とデカンテーションを数回繰り返し洗浄し、70℃で 8 時間乾燥した。このようにしてコバルト含有化合物の析出物の乾燥粉末を得た。次にこの乾燥粉末中の Co 元素数に対し Li 元素数および Ni 元素数が $\text{Co}:\text{Li}:\text{Ni}=0.9:1.07:0.1$ になるよう硝酸リチウム及び硝酸ニッケル 6 水和物を秤量した。秤量した硝酸リチウム及び硝酸ニッケル 6 水和物を、前記硝酸リチウムの重量に対し 50 倍重量のイオン交換水に溶解した後、この溶液に前記乾燥粉末を分散し 1 時間攪拌した。この液をロータリーエバポレーターで乾燥し、450℃にて 3 時間酸素中で仮焼成した後、850℃で 6 時間酸素中で本焼成しリチウム金属複合酸化物粒子を得た。

【0054】

得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計と X 線回折装置で定性分析したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ の元素組成を有し、実施例 1 の場合と同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。次いで、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、棒状の二次粒子と板状の二次粒子が混在し、これらの二次粒子の長手方向のサイズは 7～14 μm であり、前記棒状の二次粒子の短い方向のサイズは 2～4 μm であり、前記板状の二次粒子の厚みは 0.1～0.3 μm である。そして、前記棒状の二次粒子及び板状の二次粒子は、0.2～1 μm のサイズの複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成しながら集合して形成されたものである。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による比表面積計で測定した結果、比表面積は BET 法で $1.52\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0055】

【比較例 5】

本比較例では正極活物質（リチウム金属複合酸化物粒子）を実施例 5 とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例 5 と同様にして図 7 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、その電池性能を実施例 1 におけると同様にして評価した。得られた評価結果は、表 1 にまとめて示す。

〔リチウム金属複合酸化物粒子の調製〕

本比較例では、前記リチウム金属複合酸化物粒子としての $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子を以下のようにして調製した。即ち、実施例 5 の場合と同じ元素組成のリチウム金属複合酸化物粒子を得るため、四酸化三コバルトを 20 重量部秤量し、その中に含まれる Co 元素数に対し Li 元素数および Ni 元素数が $\text{Co}:\text{Li}:\text{Ni}=0.9:1.07:0.1$ になるよう炭酸リチウム及び水酸化ニッケルを秤量した。秤量した四酸化三コバルト、炭酸リチウム及び水酸化ニッケルを遊星型のボールミルにて 1 時間混合攪拌した。得られた混合物を酸素中 800℃で 5 時間前焼成した後、遊星型のボールミルで 1 時間粉碎した。さらに、酸素中 850℃で 15 時間焼成した。得られたリチウム金属複合酸化物を乳鉢で粉碎し、500 メッシュの篩いにかけて、粗大粒子を除去した。こうして得られたリチウム金属複合酸化物粒子を誘導結合プラズマ発光分光計と X 線回折装置で定性分析したところ、実施例 5 の場合と同じ元素組成を有し、同じ結晶系空間群に属するリチウム金属複合酸化物粒子であることが確認された。しかし走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果から次のことが判明した。即ち、このリチウム金属複合酸化物粒子には、二次粒子と呼べるものが存在せずに、2～5 μm のサイズの複数の一次粒子がランダムに凝集した状態で存在する。また、このリチウム金属複合酸化物粒子について、ガス吸着による

比表面積計で測定した結果、比表面積はBET法で $0.51/g$ であった。

【0056】

表1は、実施例1乃至5及び比較例乃至5で作製したリチウム二次電池について、上記

【0042】述べたように、充放電サイクル試験を介して評価した、(i) 10サイクル目の放電容量（正極活物質重量あたりの放電容量）、(ii) 11サイクル目の放電容量（正極活物質重量あたりの放電容量）、(iii) 30サイクル目の放電容量（正極活物質重量あたりの放電容量）、(iv) 高率放電特性、及び(v) 容量保持特性の評価結果をまとめて示すものである。表1に示す値は、前記(i)乃至(v)の五つの評価項目の夫々について、各実施例の値を対応する比較例の値に対比させた相対値である。即ち、例えば、表1に示す、実施例1／比較例1の「10サイクル目放電容量」の1.03は、比較例1の評価項目(i)の値を1に設定し、これに実施例1の評価項目(i)の値を対比させて得た相対値である。

【0057】

【表1】

実施例/比較例	合成した活物質	B.E.T.比表面積 実施例/比較例	10サイクル目放電容量 実施例/比較例	11サイクル目放電容量 実施例/比較例	30サイクル目放電容量 実施例/比較例	高率放電特性(注1) 実施例/比較例	容量保持率(注2) 実施例/比較例
実施例1/比較例1	$Li_{1.05}CoO_2$	2.8	1.03	1.07	1.15	1.04	1.07
実施例2/比較例2	$Li_{1.05}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_2$	3.6	1.03	1.12	1.17	1.09	1.04
実施例3/比較例3	$Li_{1.05}Co_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	3.5	1.02	1.11	1.15	1.09	1.03
実施例4/比較例4	$Li_{1.05}Co_{0.975}Ti_{0.025}O_2$	2.9	1.02	1.10	1.16	1.08	1.05
実施例5/比較例5	$Li_{1.05}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$	3.0	1.03	1.09	1.18	1.07	1.08

(注1) 高率放電特性 = 11サイクル目の放電容量 / 10サイクル目の放電容量

(注2) 容量保持率 = 30サイクル目の放電容量 / 11サイクル目の放電容量

【0058】

表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例である実施例1乃至5のリチウム二次電池は、本発明の範囲外の比較例1乃至5のリチウム二次電池に比べて、放電容量、高率放電特性及び充放電サイクル特性について明らかに優れていることが理解される。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したことから明らかなように、本発明によれば、「平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu m$ である複数の一次粒子が粒子間に空隙を形成するように集合して形成された複数の細長形状の二次粒子を含有し、前記二次粒子は、長手方向の平均長さが $5 \sim 15 \mu m$ の棒状または板状のものであることを特徴とする電気化学的にリチウムイオンをインターカレート及びデインターカレートするリチウム金属複合酸化物粒子」をリチウム二次電池の正極活物質として使用することにより、高容量であって、高率放電特性及び充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の一例を示すものである。(a)は該リチ

ウム金属複合酸化物粒子の走査型電子顕微鏡写真（２０００倍）であり、（ｂ）は（ａ）の写真から見て取れる前記リチウム金属複合酸化物粒子の形状を模式的に示す概念図であり、（ｃ）は（ａ）の写真から見て取れる前記リチウム金属複合酸化物粒子が有する棒状の二次粒子の粒子サイズを示す概念図であり、（ｄ）は（ａ）の写真から見て取れる前記リチウム金属複合酸化物粒子が有する板状の二次粒子の粒子サイズを示す概念図である。

【図２】本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の一例を示すものである。（ａ）は該リチウム金属複合酸化物粒子の走査型電子顕微鏡写真（１００００倍）であり、（ｂ）は（ａ）の写真から見て取れる前記リチウム金属複合酸化物粒子の形状を模式的に示す概念図である。

【図３】本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の一例を示すものである。（ａ）は該リチウム金属複合酸化物粒子の走査型電子顕微鏡写真（３００００倍）であり、（ｂ）は（ａ）の写真から見て取れる前記リチウム金属複合酸化物粒子の形状を模式的に示す概念図である。

【図４】本発明のリチウム金属複合酸化物粒子の製造工程で生成するコバルト含有化合物の一例の走査型電子顕微鏡写真（１００００倍）である。

【図５】本発明のリチウム金属複合酸化物粒子を使用した電極構造体の概念を表す模式図である。（ａ）は前記電極構造体の構成を模式的に示す外観図であり、（ｂ）は前記電極構造体の断面構造を示す断面図である。

【図６】本発明のリチウム二次電池の典型の一例の構成を模式的に示す図である。

【図７】本発明の単層式扁平形リチウム二次電池（コイン型）の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図８】本発明のスパイラル式円筒形リチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- １００ 集電体
- １０１ 電極材料層（活物質層）
- １０２ 電極構造体
- １０３ 活物質
- １０４ 導電補助剤
- １０５ 結着剤
- １１０ 遷移金属元素
- １１１ リチウムイオン
- ２０１ 負極
- ２０２ イオン伝導体
- ２０３ 正極
- ２０４ 負極端子
- ２０５ 正極端子
- ２０６ 電槽（ハウジング）
- ３０１ 負極
- ３０２ イオン伝導体
- ３０３ 正極
- ３０４ 負極キャップ
- ３０５ 正極缶
- ３０６ ガスケット
- ４０１ 負極集電体
- ４０２ 負極活物質層
- ４０３ 負極
- ４０４ 正極集電体
- ４０５ 正極活物質層
- ４０６ 正極

10

20

30

40

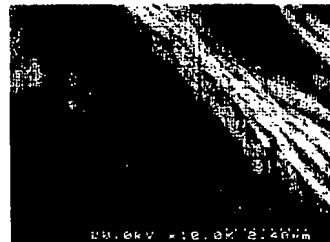
50

- 4 0 7 イオン伝導体
- 4 0 8 負極缶（負極端子）
- 4 0 9 正極キャップ（正極端子）
- 4 1 0 ガスケット
- 4 1 1 絶縁板
- 4 1 2 負極リード
- 4 1 3 正極リード
- 4 1 4 安全弁

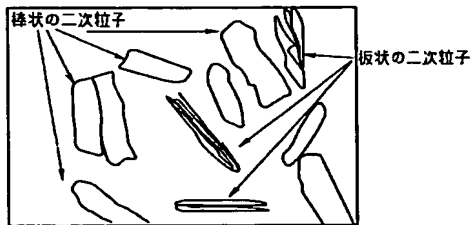
【図 1】
(a) SEM写真
2000倍



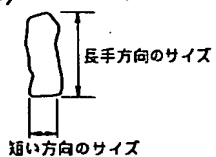
【図 2】
(a) SEM写真
10000倍



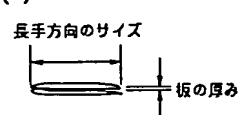
(b) 模式図



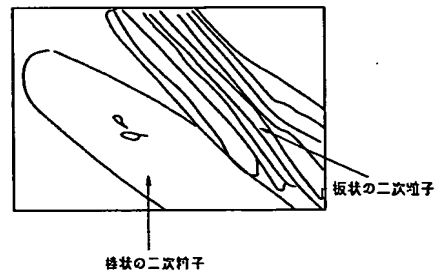
(c) 模式図棒状粒子



(d) 模式図板状粒子



(b) 模式図



【図 3】
(a) SEM写真
30000倍

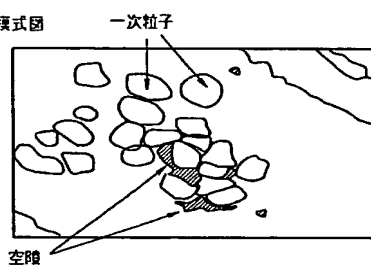


【図 4】

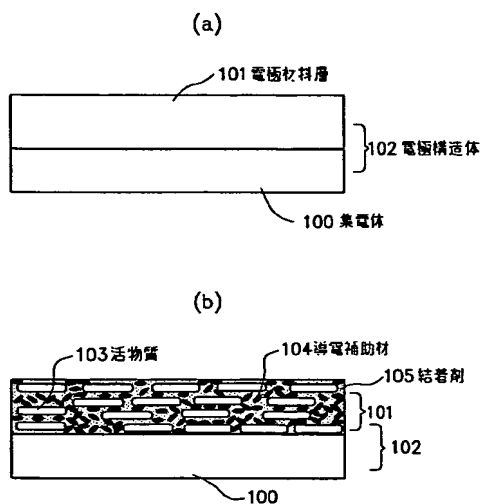


SEM写真
10000倍

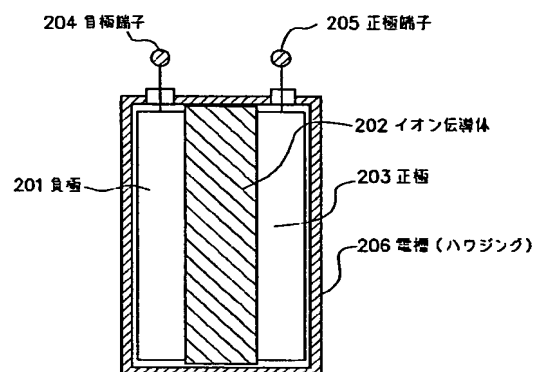
(b) 模式図



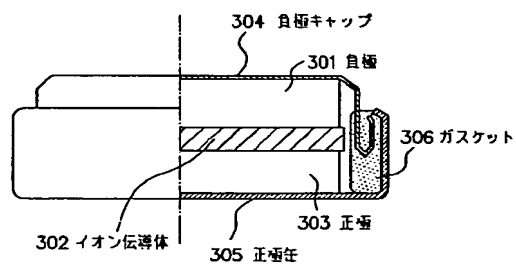
【図 5】



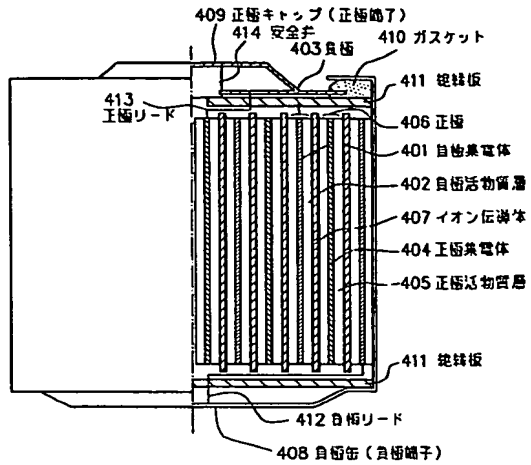
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成15年3月10日(2003.3.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

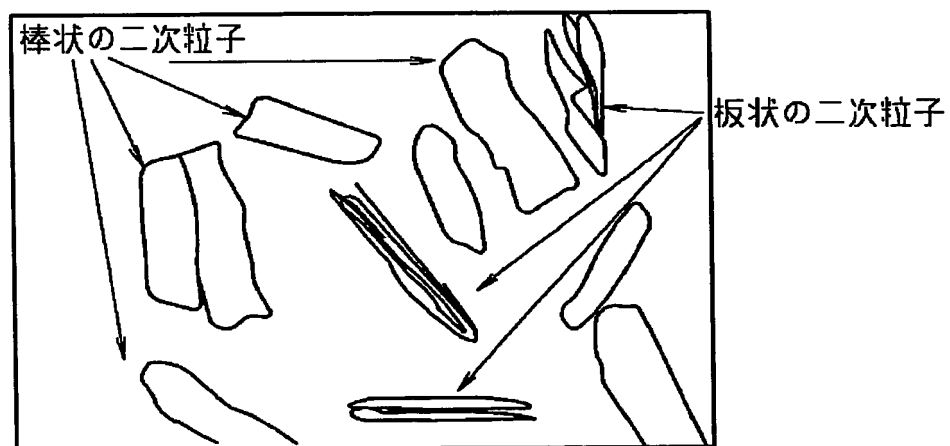
【補正方法】変更

【補正の内容】

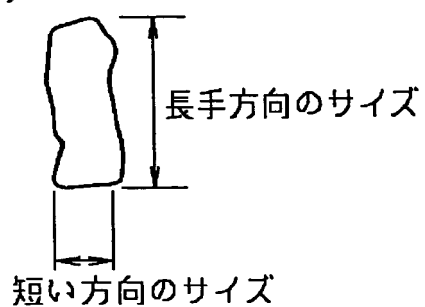
【図1】

(a) SEM写真
2000倍

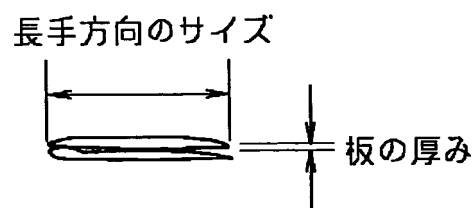
(b) 模式図



(c) 模式図棒状粒子



(d) 模式図板状粒子



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08
CJ28 DJ16 HJ01 HJ02 HJ05 HJ07 HJ10 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CB12 FA17 GA02 GA10
GA14 GA27 GA28 HA01 HA02 HA05 HA07 HA10 HA14

(54) 【発明の名称】 リチウム金属複合酸化物粒子、前記リチウム金属複合酸化物粒子の製造方法、前記リチウム金属複合酸化物粒子を含有す電極構造体、前記電極構造体の製造方法、及び前記電極構造体を有するリチウム二次電池

THIS PAGE LEFT BLANK